

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC971 U.S. PTO
09/866035
05/25/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 5月26日

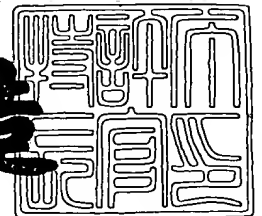
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-157116

出 願 人
Applicant(s): ソニー株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3019290

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000335102

【提出日】 平成12年 5月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 山口 晃

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 小丸 篤雄

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 永峰 政幸

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、

リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、
上記正極と上記負極との間に配される非水電解質とを備え、

上記正極活物質は、一般式 $Li_xMn_{2-y}M'_yO_4$ (式中、 x は $x \geq 0.9$ であり、 y は $0.5 \geq y \geq 0.01$ である。また、 M' は Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr から選ばれる少なくとも 1 つ以上の元素である。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物を含有し、

上記非水電解質は、ビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも 1 つ以上を含有していること

を特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 上記非水電解質は、上記ビニレンカーボネートを 0.05 重量%以上、20 重量%以下の範囲で含有していること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 上記非水電解質は、上記メトキシベンゼン系化合物を 0.01 重量%以上、10 重量%以下の範囲で含有していること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、

リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、
上記正極と上記負極との間に配される非水電解質とを備え、

上記正極活物質は、一般式 $Li_xMn_{2-y}M'_yO_4$ (式中、 x は $x \geq 0.9$ であり、 y は $0.5 \geq y \geq 0.01$ である。また、 M' は Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr から選ばれる少なくとも 1 つ以上の元素である。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物と、一般式 LiM''_zO_2 (式中、 z は $1 \geq z \geq 0.5$ であり、 M'' は Fe、Co、Mn、Cu

、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srから選ばれる少なくとも1つ以上の元素である。)で表されるリチウム複合酸化物とを含有し、

上記非水電解質は、ビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも1つ以上を含有していること

を特徴とする非水電解質電池。

【請求項5】 上記非水電解質は、上記ビニレンカーボネートを0.05重量%以上、20重量%以下の範囲で含有していること

を特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【請求項6】 上記非水電解質は、上記メトキシベンゼン系化合物を0.01重量%以上、10重量%以下の範囲で含有していること

を特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池に関し、具体的には、低温、常温、高温のいずれの環境下においても良好なサイクル特性を有する非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待が大きい。

【0003】

リチウムイオン電池に使用される正極活物質としては、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物等が

実用化されている。それぞれに長所短所があるが、現在リチウム・コバルト複合酸化物が容量、コスト、熱的安定性等のバランスが最も良く、幅広く利用されている。また、リチウム・マンガン複合酸化物は容量が低く、高温サイクル特性が悪いという欠点があるものの、原料の価格及び供給安定性の面ではリチウム・コバルト複合酸化物より優れており、今後が大いに期待され研究が進められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年、高性能CPUを搭載したノートパソコン情報端末において、CPUの発熱による温度上昇が電池に悪影響を及ぼしている。このためにCPU近辺に熱を逃がすファンが設置されているが、十分とは言えない。今後、さらに高性能のCPUが採用されることを考えると、今までよりも電池に悪影響を与えられると思われる。上記リチウム・マンガン複合酸化物を使用した非水電解液二次電池では、常温ではリチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物の特性に近いものの、高温サイクル特性にはやはり不十分となった。これはスピネルマンガン起因の高温（45℃～60℃）での電池特性が十分とはいえないものであるためである。特にノートパソコンに関してはCPUが作動している上、45℃付近で充放電サイクルを繰り返していることが多いので、スピネルマンガン起因の高温（45℃～60℃）での電池特性を改善しない限り、リチウム・マンガン複合酸化物を使用できない。また、この電池はノートパソコンだけではなく、その他の携帯電子機器にも使用されるので低温・常温サイクル特性も同様に重要である。

【0005】

本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、低温、常温、高温のいずれの環境下においても良好なサイクル特性を有する非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の非水電解質電池は、リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な

正極活物質を有する正極と、リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に配される非水電解質とを備え、上記正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ (式中、 x は $x \geq 0.9$ であり、 y は $0.5 \geq y \geq 0.01$ である。また、 M' は Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr から選ばれる少なくとも1つ以上の元素である。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物を含有する。そして、この非水電解質電池は、上記非水電解質は、ビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも1つ以上を含有していることを特徴とする。

【0007】

上述したような本発明に係る非水電解質電池では、各温度範囲におけるサイクル特性向上に効果があるビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも1つ以上が非水電解質中に含有されているので、より広い温度範囲におけるサイクル特性が向上される。

【0008】

また、本発明の非水電解質電池は、リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に配される非水電解質とを備え、上記正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ (式中、 x は $x \geq 0.9$ であり、 y は $0.5 \geq y \geq 0.01$ である。また、 M' は Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr から選ばれる少なくとも1つ以上の元素である。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物と、一般式 $\text{LiM}''_z\text{O}_2$ (式中、 z は $1 \geq z \geq 0.5$ であり、 M'' は Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr から選ばれる少なくとも1つ以上の元素である。) で表されるリチウム複合酸化物とを含有する。そして、この非水電解質電池は、上記非水電解質は、ビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも1つ以上を含有していることを特徴とする。

【0009】

上述したような本発明に係る非水電解質電池では、各温度範囲におけるサイクル特性向上に効果があるビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも1つ以上が非水電解質中に含有されているので、より広い温度範囲におけるサイクル特性が向上される。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【 0 0 1 1 】

図1は、本発明に係る非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5の内部に装填されてなる。

【 0 0 1 2 】

上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【 0 0 1 3 】

本発明で使用する正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ (式中、 x は $x \geq 0.9$ であり、 y は $0.5 \geq y \geq 0.01$ である。また、 M' は Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr から選ばれる少なくとも1つ以上の元素である。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物が用いられる。

【 0 0 1 4 】

さらに、本実施の形態に係る非水電解液電池1では、上記のリチウムマンガン複合酸化物に加えて、一般式 $\text{LiM}''_z\text{O}_2$ (式中、 z は $1 \geq z \geq 0.5$ であり、 M'' は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr から選ばれる少なくとも1つ以上の元素である。) で表されるリチウム複合酸化物を含有していてもよい。リチウムマンガン複合酸化物とリチウム複合酸化物との含有比は特に限定されるものではない。

【0015】

また、上記正極活物質の粒径については、平均粒径がリチウム・マンガン複合酸化物、リチウム複合酸化物共に $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0016】

上記リチウムマンガン複合酸化物又はリチウム複合酸化物は、例えばリチウム、ニッケル、マンガン等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下中、 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。なお、出発原料は炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物、硝酸塩、有機酸塩などからも同様に合成可能である。

【0017】

また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0018】

負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0019】

負極活物質には、対リチウム金属 $2.0\ \text{V}$ 以下の電位で電気化学的にリチウムをドーブ・脱ドーブできる材料を用いることができる。リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0020】

上述した炭素材料のほか、リチウムと合金を形成可能な金属又はその合金も負

極活物質として同様に使用可能である。具体的には、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の比較的卑な電位でリチウムをドーブ・脱ドーブする酸化物やその他窒化物などが挙げられる。

【0021】

また、上記負極合剤の結着剤としては、通常この種の電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0022】

セパレータ4は、正極2と負極3との間に配され、正極2と負極3との物理的接触による短絡を防止する。このセパレータ4としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等の微孔性ポリオレフィンフィルムが用いられる。

【0023】

非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0024】

電解質としては、通常、この種の電池の電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiCl 、 LiBr 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等のリチウム塩を挙げることができる。その中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

【0025】

このような電解質は、非水溶媒中に $0.1\text{mol/l} \sim 3.0\text{mol/l}$ の範囲の濃度で溶解されていることが好ましい。さらに好ましい濃度は、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.0\text{mol/l}$ の範囲である。

【0026】

また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1

、3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを用いることが好ましい。

【0027】

そして、本発明に係る非水電解液電池1では、非水電解液中に、ビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも1つ以上が添加されている。

【0028】

ビニレンカーボネートは、凝固点が22℃付近であるため、ビニレンカーボネートを含有する非水電解液は低温環境下であってもイオン伝導性が良好に保たれる。そして、ビニレンカーボネートを含有する非水電解液を用いた非水電解質電池は、低温環境下で使用されても電池特性が劣化せず、低温サイクル特性に優れたものとなる。

【0029】

メトキシベンゼン系化合物は、例えば特開平7-302614号公報にも記載されているように、室温・充電状態で電池を保管した際に起こる容量劣化を抑制する効果がある。メトキシベンゼン系化合物としては、4-フルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2-ブロモアニソール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルアニソール等が挙げられる。

【0030】

しかしながら、ビニレンカーボネートをはじめとして、非水電解液に用いられる非水溶媒は、高温環境下で電池内部に発生する酸素ラジカルによって、非常に分解されやすい。

【0031】

そこで、この非水電解液電池1では、非水電解液中に酸化防止剤を添加している。非水電解液中に酸化防止剤を添加することによって、ビニレンカーボネートやその他の非水溶媒の酸素ラジカルによる分解を抑制して、高温サイクル特性を

改善することができる。酸化防止剤としては、例えばキノン類、芳香族アミン類、フェノール類、ビタミンE、ビタミンC、セサモール、ケルセサチン等を使用することができる。

【0032】

これらビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤は、単独で非水電解液中に添加されていても良いが、本発明の効果をを得るためには、2つ以上を組み合わせて添加されていることが好ましい。

【0033】

このように、本実施の形態に係る非水電解液電池1では、低温サイクル特性改善に効果的なビニレンカーボネートと、常温でのサイクル特性改善に効果的なメトキシベンゼン系化合物と、高温サイクル特性改善に効果的な酸化防止剤とを組み合わせる用いることにより、より広い温度範囲においてサイクル特性を向上させることができる。

【0034】

ビニレンカーボネートの添加量としては、非水電解液全体に対して0.05重量%以上、20重量%以下の範囲が好ましい。ビニレンカーボネートの添加量が0.05重量%よりも少ないと、サイクル特性を改善する効果が十分に得られない。また、ビニレンカーボネートの添加量が多すぎると、今度は電池の容量低下を引き起こしてしまう。ビニレンカーボネートの添加量を上記範囲とすることで、電池の容量低下を引き起こすことなく、電池のサイクル特性を向上することができる。なお、より好ましい添加量は、非水電解液全体に対して0.08重量%以上、15重量%以下の範囲である。

【0035】

また、メトキシベンゼン系化合物の添加量としては、非水電解液全体に対して0.01重量%以上、10重量%以下の範囲が好ましい。メトキシベンゼン系化合物の添加量が0.05重量%よりも少ないと、サイクル特性を改善する効果が十分に得られない。また、メトキシベンゼン系化合物の添加量が多すぎると、今度は電池の容量低下を引き起こしてしまう。メトキシベンゼン系化合物の添加量を上記範囲とすることで、電池の容量低下を引き起こすことなく、電池のサイク

ル特性を向上することができる。なお、より好ましい添加量は、非水電解液全体に対して 0.02 重量%以上、10 重量%以下の範囲である。

【0036】

上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池 1 では、低温サイクル特性改善に効果的なビニレンカーボネートと、常温でのサイクル特性改善に効果的なメトキシベンゼン系化合物と、高温サイクル特性改善に効果的な酸化防止剤とが組み合わせて用いられているので、より広い温度範囲においてサイクル特性が向上されたものとなる。

【0037】

そして、このような非水電解液電池 1 は、つぎのようにして製造される。なお、本発明に係る電池の製造方法は、以下に示す例に限定されるものではない。

【0038】

正極 2 は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0039】

負極 3 は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0040】

以上のようにして得られる正極 2 と、負極 3 とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 4 を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0041】

次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶 5 の底部に絶縁板 6 を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード 7 の一端を負極 3 に圧着させ、他端を電池缶 5 に溶接す

る。これにより、電池缶 5 は負極 3 と導通をもつこととなり、非水電解液電池 1 の外部負極となる。また、正極 2 の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード 8 の一端を正極 2 に取り付け、他端を電流遮断用薄板 9 を介して電池蓋 1 0 と電氣的に接続する。この電流遮断用薄板 9 は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋 1 0 は正極 2 と導通をもつこととなり、非水電解液電池 1 の外部正極となる。

【 0 0 4 2 】

次に、この電池缶 5 の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。ここで、この非水電解液中には、ビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも 1 つ以上が添加されている。

【 0 0 4 3 】

次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット 1 1 を介して電池缶 5 をかしめることにより電池蓋 1 0 が固定されて円筒型の非水電解液電池 1 が作製される。

【 0 0 4 4 】

なお、この非水電解液電池 1 においては、図 1 に示すように、負極リード 7 及び正極リード 8 に接続するセンターピン 1 2 が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置 1 3 及び電池内部の温度上昇を防止するための P T C 素子 1 4 が設けられている。

【 0 0 4 5 】

なお、上述した実施の形態では、非水電解液を用いた非水電解液電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子化合物の単体あるいは混合物を含有する高分子固体電解質を用いた固体電解質電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

【 0 0 4 6 】

上記の高分子固体電解質やゲル状電解質に含有される導電性高分子化合物として具体的には、シリコン、アクリル、アクリロニトリル、ポリフォスファゼン変

性ポリマ、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマ又はこれらの化合物の複合ポリマや架橋ポリマ、変性ポリマ等が挙げられる。上記フッ素系ポリマとしては、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ポリ（ビニリデンフルオライドー α -ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオライドー α -テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオライドー α -トリフルオリエチレン）等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【 0 0 4 8 】

【実施例】

以下、本発明の効果を確認すべく行った実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 4 9 】

・ ビニレンカーボネート量についての検討

まず、サンプル 1 ～ サンプル 1 4 では、ビニレンカーボネート量をそれぞれ変えて電池を作製し、その特性を評価した。

【 0 0 5 0 】

＜ サンプル 1 ＞

まず、フィラーとなる石炭系コークス 1 0 0 重量部に対し、バインダーとなるコールタール系ピッチを 3 0 重量部加え、約 1 0 0 ℃ で混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。この前駆体を、1 0 0 0 ℃ 以下で熱処理して得た炭素材料成型体に、さらに 2 0 0 ℃ 以下で溶融させたバインダーピッチを含浸し、1 0 0 0 ℃ 以下で熱処理するという、ピッチ含浸／焼成工程を数回繰り返した。その後、この炭素成型体を不活性雰囲気中で 2 8 0 0 ℃ にて熱処理し、黒鉛化成型体を得た後、粉碎分級し、試料粉末を作製した。

【0051】

なお、このとき得られた黒鉛材料についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔が0.337 nm、(002)面C軸結晶子厚みが50.0 nm、ピクノメータ法による真密度が2.23 g/cm³、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法による比表面積が1.6 m²/gであった。また、レーザ回折法による粒度分布は平均粒径が33.0 μm、累積10%粒径が13.3 μm、累積50%粒径が30.6 μm、累積90%粒径が55.7 μmであった。さらに、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が7.1 kgf/mm²で、嵩密度が0.98 g/cm³であった。

【0052】

なお、上記嵩密度はつぎに示すような、JIS K-1469に記載される方法で求めた。

【0053】

まず、予め質量を測定しておいた容量100 cm³のメスシリンダーを斜めにし、これに試料粉末100 cm³を、さじを用いて徐々に投入した。そして、全体の質量を最小目盛り0.1 gまで測り、その質量からメスシリンダーの質量を差し引くことで試料粉末Mを求めた。

【0054】

次に、試料粉末が投入されたメスシリンダーにコルク栓をし、その状態のメスシリンダーを、ゴム板に対して約5 cmの高さから50回落下させた。その結果、メスシリンダー中の試料粉末は圧縮されるので、その圧縮された試料粉末の容積Vを読みとった。そして、以下の式により嵩密度D (g/cm³)を算出した。

【0055】

$$D = W / V$$

D：嵩密度 (g/cm³)

W：メスシリンダー中の試料粉末の質量 (g)

V：50回落下後のメスシリンダー中の試料粉末の容積 (cm³)

そして、以上のようにして得られた試料粉末を負極活物質として用いて、円筒

形の非水電解液電池を作製した。

【0056】

上記混合試料粉末を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を10重量部とを混合して負極合剤を調製し、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にした。

【0057】

次に、上記負極合剤スラリーを、負極集電体となる厚さ10 μ mの帯状銅箔の両面に塗布、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の負極を作製した。

【0058】

正極をつぎのようにして作製した。

【0059】

正極活物質を以下のようにして作製した。

【0060】

まず、炭酸リチウムを0.25モルと、二酸化マンガンをも0.9モルと、三酸化ニクロムを0.05モルを混合し、850℃の空气中で5時間焼成して $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ を得た。

【0061】

この $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ を粉碎し、レーザ回折法で得られる累積50%粒径が20 μ mの $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 粉末とした。そして、この $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 粉末を95重量部と、炭酸リチウム粉末を5重量部とを混合した。そして、この混合物を91重量部と、導電剤として鱗片状黒鉛を6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にした。

【0062】

次に、上記正極合剤スラリーを、正極集電体となる厚さ20 μ mの帯状アルミニウム箔の両面に塗布、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の正極を作製した。

【0063】

次いで、以上のようにして作製された帯状負極と帯状正極とを、厚さ25 μ m

の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを介して、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層して多数回巻回し、外径 1 8 m m の渦巻型電極体を作製した。

【 0 0 6 4 】

このようにして作製した渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶に収納した。そして、渦巻型電極の上下端面には絶縁板を配設し、アルミウム製正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

【 0 0 6 5 】

この電池缶の中に、非水電解液を注入した。この非水電解液は、 LiPF_6 と、エチレンカーボネート (EC) と、プロピレンカーボネート (PC) と、ジメチルカーボネート (DMC) と、ビニレンカーボネート (VC) とを所定の割合で混合し、さらに酸化防止剤として、フェノール類である 2, 6 - ジー t - ブチル - p - クレゾール (BHT) を所定量添加して調製した。

【 0 0 6 6 】

ここでは、電解液組成を重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 27 : 5 : 55 : 3$ とし、さらに BHT を 3 0 p p m の割合で添加した。

【 0 0 6 7 】

最後に、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置、PTC 素子及び電池蓋を固定し、電池内の機密性を保持させ、直径 1 8 m m 、高さ 6 5 m m の円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 6 8 】

〈 サンプル 2 〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 25 : 5 : 55 : 5$ とし、さらに BHT を 5 0 p p m の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 6 9 】

〈 サンプル 3 〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 20 : 5 : 55 : 10$ とし、さらに BHT を 100 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0070】

〈サンプル 4〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 15 : 5 : 55 : 15$ とし、さらに BHT を 150 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0071】

〈サンプル 5〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 10 : 5 : 55 : 20$ とし、さらに BHT を 200 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0072】

〈サンプル 6〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 29 : 5 : 55 : 1$ とし、さらに BHT を 10 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0073】

〈サンプル 7〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 29.5 : 5 : 55 : 0.5$ とし、さらに BHT を 5 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0074】

〈サンプル 8〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 29.9 : 5 : 55 : 0.1$ とし、さらに BHT を 1 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0075】

〈サンプル 9〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 29.92 : 5 : 55 : 0.08$ とし、さらに BHT を 0.8 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0076】

〈サンプル 10〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 29.95 : 5 : 55 : 0.05$ とし、さらに BHT を 0.5 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0077】

〈サンプル 11〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} = 10 : 30 : 5 : 55$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0078】

〈サンプル 12〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} = 10 : 30 : 5 : 55$ とし、さらに BHT を 100 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0079】

〈サンプル 13〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 5 : 55 : 30$ とし、さらに BHT を 300 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0080】

〈サンプル 14〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10$

: 29.99 : 5 : 55 : 0.01 とし、さらに BHT を 0.10 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0081】

そして、以上のようにして作製された電池について、常温雰囲気中のサイクル試験を以下のようにして評価した。まず、各電池に対して、23℃恒温槽中で、上限電圧 4.2 V、電流 1 A、3 時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、0.4 A の定電流放電を終止電圧 3.0 V まで行った。この条件で 500 回充放電を繰り返し、2 回目の容量に対する 500 回目の容量の割合を、500 サイクル目の容量維持率 (%) とした。

【0082】

つぎに、低温雰囲気中のサイクル試験を次のようにして評価した。まず、各電池に対して、10℃恒温槽中で、上限電圧 4.2 V、電流 1 A、3 時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、0.4 A の定電流放電を終止電圧 3.0 V まで行った。この条件で 500 回充放電を繰り返し、2 回目の容量に対する 500 回目の容量の割合を、500 サイクル目の容量維持率 (%) とした。

【0083】

また、高温雰囲気中のサイクル試験を次のようにして評価した。まず、各電池に対して、45℃恒温槽中で、上限電圧 4.2 V、電流 1 A、3 時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、0.4 A の定電流放電を終止電圧 3.0 V まで行った。この条件で 500 回充放電を繰り返し、2 回目の容量に対する 500 回目の容量の割合を、500 サイクル目の容量維持率 (%) とした。

【0084】

これらサンプル 1～サンプル 14 の電池の評価結果を表 1 に示す。なお表 1 では、電解液組成も併せて示している。さらに、ビニレンカーボネートの添加量と電池特性との関係を図 2 に示す。なお、図 2 中では、初期容量を●で、10℃におけるサイクル特性を○で、23℃におけるサイクル特性を△で、45℃におけるサイクル特性を□でそれぞれ示している。

【0085】

【表 1】

	VC量 (重量%)	BHT量 (ppm)	初期容量 (mAh)	10℃サイクル 容量維持率	23℃サイクル 容量維持率	45℃サイクル 容量維持率
サンプル 1	3	30	1215	40	60	64
サンプル 2	5	50	1220	47	61	70
サンプル 3	10	100	1205	52	61	60
サンプル 4	15	150	1201	45	60	55
サンプル 5	20	200	1198	43	59	47
サンプル 6	1	10	1214	38	61	52
サンプル 7	0.5	5	1213	35	62	50
サンプル 8	0.1	1	1206	31	61	47
サンプル 9	0.08	0.8	1205	29	60	45
サンプル 10	0.05	0.5	1203	27	61	40
サンプル 11	0	0	1200	18	60	20
サンプル 12	0	100	1201	20	62	60
サンプル 13	30	300	1178	40	55	41
サンプル 14	0.01	0.1	1201	22	61	32

【0086】

表 1 より、45℃サイクルの容量維持率は、電解液に VC が含まれていないサンプル 11 に比べて電解液に VC が含まれているサンプル 1 ～ サンプル 10 の方が高いことがわかった。これはサンプル 12 の結果から VC の効果よりは酸化防止剤である BHT の効果と考えられる。

【0087】

10℃サイクルの容量維持率は、電解液に VC が含まれていないサンプル 11、サンプル 12 に比べて電解液に VC が含まれているサンプル 1 ～ サンプル 10 の方が高いことがわかった。これは、EC の凝固点が 38℃ 付近で高く、電池の低温特性を改善するのに不利である。そこで、EC に代わる高誘電率溶媒として、凝固点が 22℃ 付近であるビニレンカーボネート (VC) が提案されている。しかしながら、VC は特に高温環境下で分解されやすいため、酸化防止剤を添加したことによって、VC やその他の溶媒の分解を抑制でき、高温サイクル特性を改善できたと考えられる。

【0088】

サンプル 13 では初期容量が低下している。これは、過剰の VC を添加させたことで容量低下につながったと考えられる。また、サンプル 14 は VC 量が少ないためサンプル 11 と比較して、10℃ サイクル、23℃ サイクルはほとんど変わらない。つまり、VC の添加量には最適比が存在し、図 2 からわかるように、0.05 重量%以上、20 重量%以下の範囲が好ましいが、より好ましくは 0.08 重量%以上、15 重量%以下の範囲である。

【0089】

・アニソールについての検討

つぎに示すサンプル 15～サンプル 28 では、4-フルオロアニソール量、及びアニソールの種類をそれぞれ変えて電池を作製し、その特性を評価した。

【0090】

〈サンプル 15〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 29 : 5 : 55 : 1 としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0091】

〈サンプル 16〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 27 : 5 : 55 : 3 としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0092】

〈サンプル 17〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 22 : 5 : 55 : 8 としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0093】

〈サンプル 18〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 20 : 5 : 55 : 10 としたこと以外は、サンプル 1 と同

様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0094】

〈サンプル19〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 29.5 : 5 : 55 : 0.5としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0095】

〈サンプル20〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 29.9 : 5 : 55 : 0.1としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0096】

〈サンプル21〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 29.95 : 5 : 55 : 0.05としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0097】

〈サンプル22〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 29.98 : 5 : 55 : 0.02としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0098】

〈サンプル23〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 4-フルオロアニソール = 10 : 29.99 : 5 : 55 : 0.01としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0099】

〈サンプル24〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 : EC : PC : DMC : 2, 4-ジ

フルオロアニソール=10:29:5:55:1としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0100】

〈サンプル25〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 :EC:PC:DMC:2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルアニソール=10:29:5:55:1としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0101】

〈サンプル26〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 :EC:PC:DMC:4-ブロモアニソール=10:29:5:55:1としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0102】

〈サンプル27〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 :EC:PC:DMC:4-フルオロアニソール=10:10:5:55:20としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0103】

〈サンプル28〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 :EC:PC:DMC:4-フルオロアニソール=10:29.995:5:55:0.005としたこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0104】

これらサンプル15～サンプル28の電池の評価結果を表2に示す。なお、表2では、比較のため、上述したサンプル11の結果も併せて記している。さらに、4-フルオロアニソールの添加量と電池特性との関係を図3に示す。なお、図3中では、初期容量を●で、10℃におけるサイクル特性を○で、23℃におけるサイクル特性を△で、45℃におけるサイクル特性を□でそれぞれ示している。

【 0 1 0 5 】

【表 2】

	メトキシベンゼン系化合物名	メトキシベンゼン量 (重量%)	初期容量 (mAh)	10℃サイクル 容量維持率	23℃サイクル 容量維持率	45℃サイクル 容量維持率
サンプル15	4-フルオロアニソール	1	1 2 1 7	3 1	7 8	2 2
サンプル16	4-フルオロアニソール	3	1 2 2 2	3 3	8 2	2 1
サンプル17	4-フルオロアニソール	8	1 2 1 8	2 9	7 6	2 1
サンプル18	4-フルオロアニソール	1 0	1 2 1 0	2 6	7 2	2 1
サンプル19	4-フルオロアニソール	0 . 5	1 2 1 1	3 0	7 2	2 2
サンプル20	4-フルオロアニソール	0 . 1	1 2 0 7	2 8	6 8	2 2
サンプル21	4-フルオロアニソール	0 . 0 5	1 2 0 5	2 6	6 7	2 0
サンプル22	4-フルオロアニソール	0 . 0 2	1 2 0 3	2 5	6 5	2 1
サンプル23	4-フルオロアニソール	0 . 0 1	1 2 0 1	2 4	6 4	2 0
サンプル24	2,4-ジフルオロアニソール	1	1 2 3 0	5 2	8 0	2 1
サンプル25	2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルアニソール	1	1 2 3 1	5 3	8 1	2 3
サンプル26	4-フルオロアニソール	1	1 2 3 3	5 4	7 7	2 1
サンプル27	4-フルオロアニソール	2 0	1 1 9 5	2 0	5 5	1 5
サンプル28	4-フルオロアニソール	0 . 0 5	1 2 0 0	1 9	5 9	2 0
サンプル11	—	0	1 2 0 0	1 8	6 0	2 0

【 0 1 0 6 】

表 2 より、23℃サイクルの容量維持率は、電解液にメトキシベンゼン系化合物が含まれていないサンプル 11 に比べて、電解液に 4-フルオロアニソールが含まれているサンプル 15～サンプル 23 の方が高いことがわかった。また、サンプル 24～サンプル 26 から 4-フルオロアニソール以外のメトキシベンゼン系化合物でも同様に良好な結果が得られた。これは、メトキシベンゼン系化合物を添加した電池は室温・充電状態で電池を保管した際に起こる容量劣化を抑制する効果がある。その効果が 23℃サイクル特性も良好な結果が得られたと考えられる。

【 0 1 0 7 】

サンプル 27 は室温サイクル特性が劣化している。これは、過剰の 4-フルオロアニソールを添加させたことで容量低下につながったと考えられる。また、サ

ンプル28は4-フルオロアニソール量が少ないためにサンプル11と比較して、10℃、23℃、45℃サイクルはほとんど変わらない。つまり、メトキシベンゼン系化合物の添加量には最適比が存在し、図3からわかるように、0.01重量%以上、10重量%以下の範囲が好ましいが、より好ましくは、0.02重量%以上、10重量%以下の範囲である。

【0108】

・ビニレンカーボネートと酸化防止剤とメトキシベンゼン系化合物との組み合わせについての検討

つぎに示すサンプル29～サンプル33では、ビニレンカーボネートと酸化防止剤とメトキシベンゼン系化合物との組み合わせをそれぞれ変えて電池を作製し、その特性を評価した。

【0109】

〈サンプル29〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 :EC:PC:DMC:VC:4-フルオロアニソール=10:26:5:55:3:1とし、さらにBHTを30ppmの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0110】

〈サンプル30〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 :EC:PC:DMC:4-フルオロアニソール=10:29:5:55:1とし、さらにBHTを200ppmの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0111】

〈サンプル31〉

非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 :EC:PC:DMC=10:30:5:55とし、さらにBHTを200ppmの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0112】

〈サンプル 32〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 27 : 5 : 55 : 3$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0113】

〈サンプル 33〉

非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} : 4\text{-}$
フルオロアニソール $= 10 : 26 : 5 : 55 : 3 : 1$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0114】

これらサンプル 29～サンプル 33 の電池の評価結果を表 3 に示す。なお、表 2 では、比較のため、上述したサンプル 11 の結果も併せて記している。

【0115】

【表 3】

	VC量 (重量%)	BHT量 (ppm)	メタヘンゼン化 化合物名	メタヘンゼン量 (重量%)	初期容量 (mAh)	10°Cサイクル 容量維持率	23°Cサイクル 容量維持率	45°Cサイクル 容量維持率
サンプル29	3	30	4-フルオロフェニール	1	1231	51	80	65
サンプル30	0	200	4-フルオロフェニール	1	1229	30	79	56
サンプル31	0	200	-	0	1205	29	62	51
サンプル32	3	0	-	0	1202	40	60	21
サンプル33	3	0	4-フルオロフェニール	1	1225	42	77	22
サンプル11	0	0	-	0	1200	18	60	20

【0116】

表3からわかるように、10℃サイクル、45℃サイクルが良好であったVCと酸化防止剤添加電解液と、23℃サイクルが良好であった4-フルオロアニソールを混合したことで、全ての領域で良好なサイクル特性を得ることができた。また、単独や2種類でも全ての領域ではないが、良好なサイクル特性を得ることができた。

【0117】

・正極活物質についての検討

つぎに示すサンプル34～サンプル45では、正極活物質となるリチウムマンガ複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物の割合をそれぞれ変えて電池を作製し、それらの特性を調べた。

【0118】

〈サンプル34〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ =80：20とし、また、非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 ：EC：PC：DMC：VC：4-フルオロアニソール=10：26：5：55：3：1とし、さらにBHTを30ppmの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0119】

〈サンプル35〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ： LiCoO_2 =80：20とし、また、非水電解液の組成を、重量比で LiPF_6 ：EC：PC：DMC：VC：4-フルオロアニソール=10：26：5：55：3：1とし、さらにBHTを30ppmの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0120】

〈サンプル36〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ： LiCoO_2 =80：10：10とし、また、非水電解液の組成を、重量比

で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} : 4\text{-フルオロアニソール} = 10 : 26 : 5 : 55 : 3 : 1$ とし、さらに BHT を 30 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0121】

〈サンプル 37〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 10 : 10$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 27 : 5 : 55 : 3$ とし、さらに BHT を 10 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0122】

〈サンプル 38〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 10 : 10$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : 4\text{-フルオロアニソール} = 10 : 29 : 5 : 55 : 1$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0123】

〈サンプル 39〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 10 : 10$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : 4\text{-フルオロアニソール} = 10 : 29 : 5 : 55 : 1$ とし、さらに BHT を 200 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0124】

〈サンプル 40〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 10 : 10$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} = 10 : 30 : 5 : 55$ とし、さらに BHT

を 200 ppm の割合で添加したこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0125】

〈サンプル 4 1〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 10 : 10$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} = 10 : 27 : 5 : 55 : 3$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0126】

〈サンプル 4 2〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 10 : 10$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} : \text{VC} : 4\text{-フルオロアニソール} = 10 : 26 : 5 : 55 : 3 : 1$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0127】

〈サンプル 4 3〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 = 80 : 20$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} = 10 : 30 : 5 : 55$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0128】

〈サンプル 4 4〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 20$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} = 10 : 30 : 5 : 55$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0129】

〈サンプル 4 5〉

正極活物質の組成を、重量比で $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 : \text{LiCoO}_2 = 80 : 10 : 10$ とし、また、非水電解液の組成を、重量比で $\text{LiPF}_6 : \text{EC} : \text{PC} : \text{DMC} = 10 : 30 : 5 : 55$ としたこと以外は、サンプル 1 と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0130】

これらサンプル 34 ～ サンプル 45 の電池の評価結果を表 4 に示す。

【0131】

【表 4】

	VC 量 (重量%)	BHT 量 (ppm)	メタハロゲン 量(重量%)	メタハロゲン 化合物名	正極活物質	初期容量 (mAh)	10℃での 容量維持率	23℃での 容量維持率	45℃での 容量維持率
サンプル34	3	30	1	4-フルオロフェニル	LiMn _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	1400	55	84	75
サンプル35	3	30	1	4-フルオロフェニル	LiMn _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1320	56	85	73
サンプル36	3	30	1	4-フルオロフェニル	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1362	54	85	73
サンプル37	3	10	0	-	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1350	55	63	71
サンプル38	0	0	1	4-フルオロフェニル	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1363	23	84	29
サンプル39	0	200	1	4-フルオロフェニル	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1363	23	85	70
サンプル40	0	200	0	-	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1350	22	62	70
サンプル41	3	0	0	-	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1352	55	61	30
サンプル42	3	0	1	4-フルオロフェニル	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1364	54	86	31
サンプル43	0	0	0	-	LiMn _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	1380	23	62	30
サンプル44	0	0	0	-	LiMn _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1300	22	63	29
サンプル45	0	0	0	-	Lin _{1.5} Cr _{0.5} O ₂ +LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂ +LiCoO ₂	1340	22	62	29

【0132】

表4からわかるように、ビニレンカーボネートと酸化防止剤とメトキシベンゼン系化合物を混合した電解液を用いた電池は、リチウムマンガン複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物を混合した正極を用いてもリチウムマンガン複合酸化物単独正極と同様な効果があることがわかった。また、単独や2種類でも全ての領域ではないが、良好なサイクル特性を得ることができることがわかった。

【0133】

【発明の効果】

本発明では、低温サイクル特性改善に効果的なビニレンカーボネートと、常温でのサイクル特性改善に効果的なメトキシベンゼン系化合物と、高温サイクル特性改善に効果的な酸化防止剤との少なくとも1つ以上を組み合わせる非水電解質中に添加することで、より広い温度範囲において良好なサイクル特性を有する非水電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】

実施例で作製した電池について、ビニレンカーボネートの添加量と電池特性との関係を示した図である。

【図3】

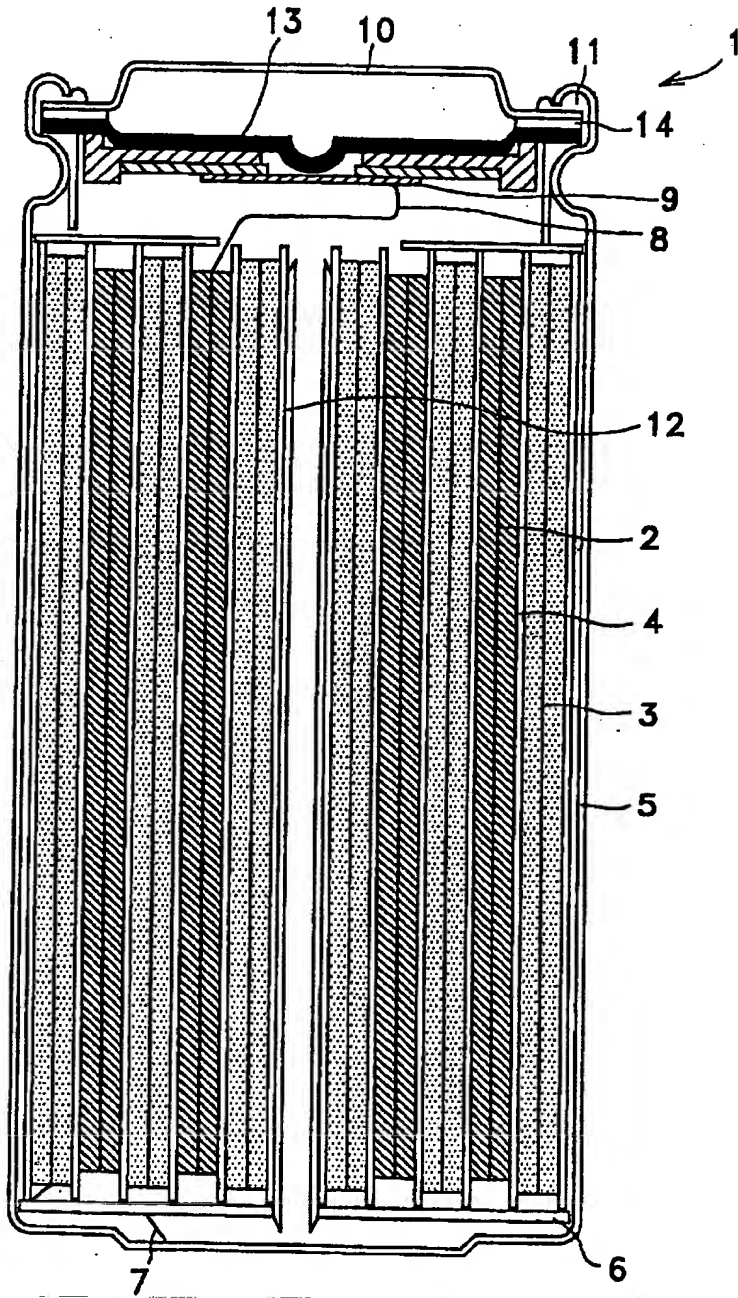
実施例で作製した電池について、4-フルオロアニソールの添加量と電池特性との関係を示した図である。

【符号の説明】

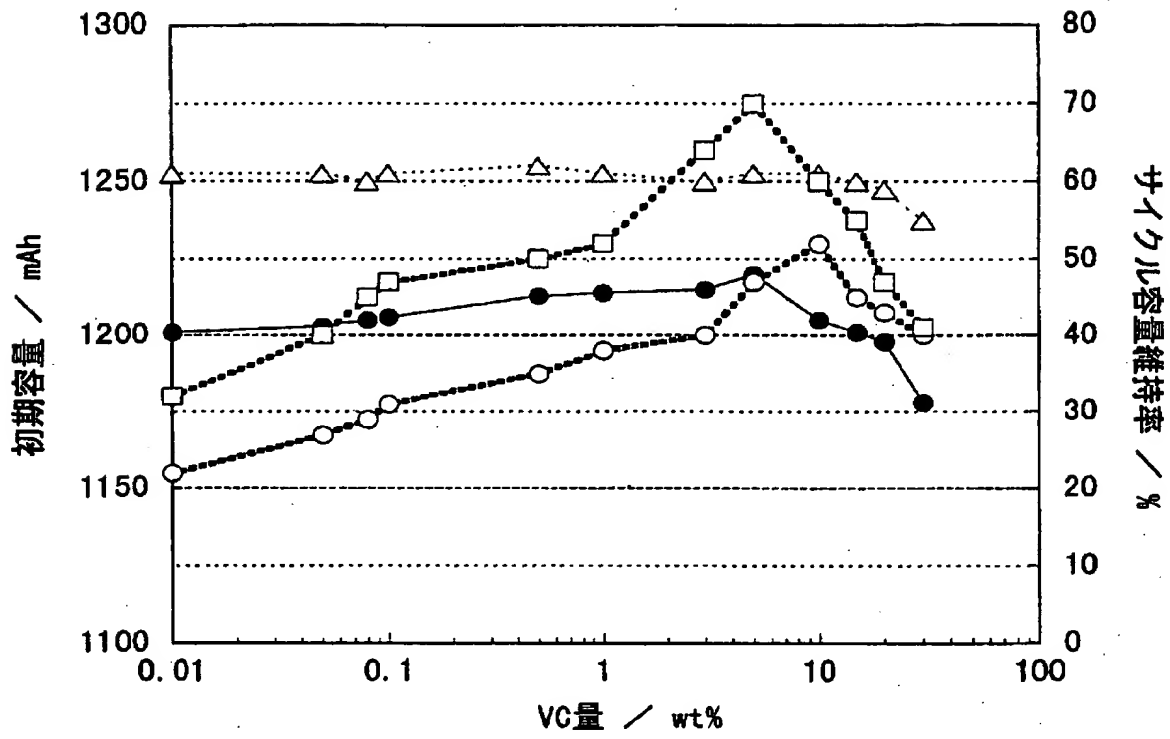
1 非水電解液電池、 2 正極、 3 負極、 4 セパレータ、 5 電池缶

【書類名】 図面

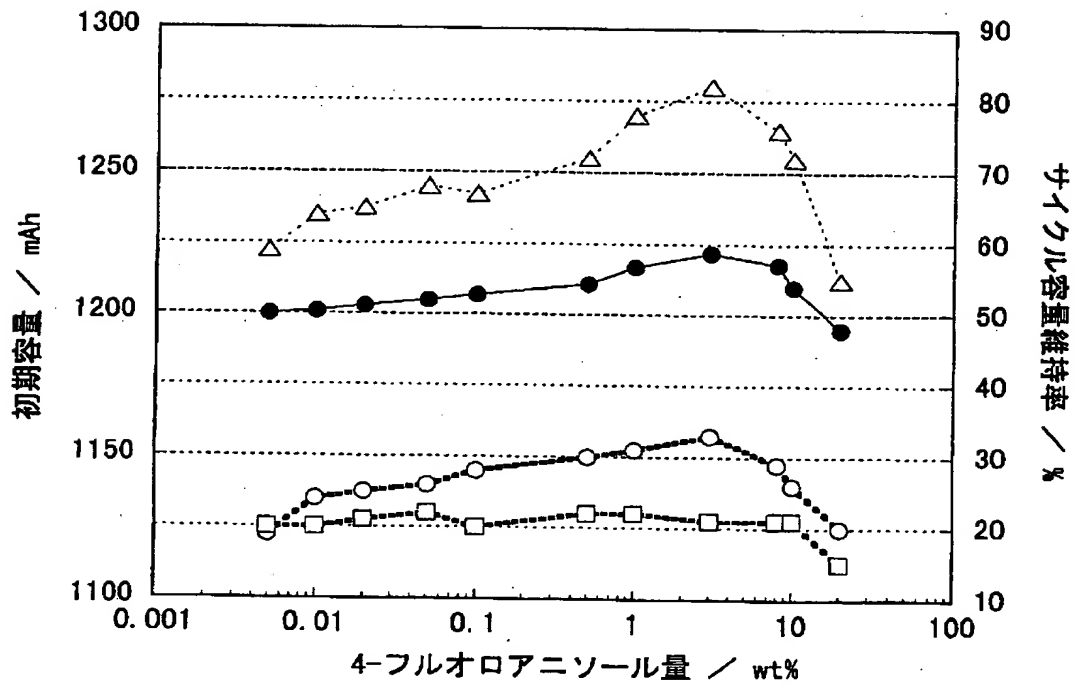
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温、常温、高温のいずれの環境下においても良好なサイクル特性を有する。

【解決手段】 リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に配される非水電解質とを備え、非水電解質は、ビニレンカーボネート、メトキシベンゼン系化合物又は酸化防止剤のうち少なくとも1つ以上を含有している。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名	ソニー株式会社